

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 1986-004887 [01] WPIDS

DNC C1986-002323

TI Powder compsn. for adhesives, paints etc. - comprises aluminium hydroxide and PVC, PVDC, methallyl chloride or allyl chloride.

DC A14 A81 A82 G02 G03

PA (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 60233139 A 19851119 (198601)\* 5p <--

JP 62018576 B 19870423 (198720)

ADT JP 60233139 A JP 1984-89511 19840507

PRAI JP 1984-89511 19840507

AN 1986-004887 [01] WPIDS

AB JP 60233139 A UPAB: 19930922

Compsn. comprises 100 pts.wt. polymer powder having 5-200 microns average particle size consisting of vinyl chloride units, vinylidene chloride units, methallyl chloride units or allyl chloride units; and 1-20 pts.wt. aluminium hydroxide having 1-50 microns average particle size.

Pref. proportions of vinyl chloride unit, vinylidene chloride unit, (meth)allyl chloride unit, are 4-95, 4-95, and 0.5-20 wt.%, respectively. The polymer powder is pref. prepd. by suspension polymerisation using a copolymer of ethylene oxide with propylene oxide, etc. as suspending agent, and benzoyl peroxide as catalyst. Particle size is achieved by polymerisation or by mechanical crushing of the obtd. polymer. Suitable aluminium hydroxide is of formula  $Al(OH)_3$ . The polymer powder and aluminium hydroxide are mixed by dry blending or by adding aluminium hydroxide to a slurry of the polymer powder, mixing in the aq. dispersion, sepg. by centrifuge, and then drying by fluidising in an air stream. By this method, a uniformly mixed compsn. is obtd..

USE/ADVANTAGE - Compsn. comprises polymer powder having high compatibility with aluminium hydroxide, low melt-flow temp. (150-170 deg.C), high heat decomposition temp. (210-220 deg.C), high peel strength, and high resistance to blocking. The compsn. is useful as adhesive agent, and paint, esp. hot-melt adhesive.

700213

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-233139

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月19日
C 08 L 27/04		7349-4J	
C 08 K 3/22	CAA	6681-4J	
// C 09 J 3/14	CAE	6681-4J	
	CEH	7102-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 粉末状組成物

⑯ 特 願 昭59-89511

⑰ 出 願 昭59(1984)5月7日

⑱ 発 明 者 磯 部 安 司 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

# 明 細 書

## 1 発明の名称

粉末状組成物

## 2 特許請求の範囲

1 塩化ビニル単位、塩化ビニリデン単位及びメタリルクロライド又はアリルクロライド単位からなる平均粒径5～200μの重合体粉末100重量部及び平均粒径1～50μの水酸化アルミニウム1～20重量部よりなる粉末状組成物。

## 3 発明の詳細な説明

本発明はホットメルト型接着剤として特に有用な粉末状組成物に関するものである。

塩化ビニル系重合体は安価であり、且つ融熱性に優れている為、多方面に用途が開発されている。しかしながら、塩素含有量の高い塩化ビニル系重合体は、本質的に加熱時に於ける熔融流動性が劣り且つ分解温度と熔融流動温度とが著しく接近している為、使用に制限を受け、汎用的なホットメルト型接着剤として利用するには不充分であった。

さらに天然繊維或いは合成繊維より不織布又はフェルト類を製造する場合、これに弾力的な風合いを与える必要があるが、この際粒径を出来るだけ小さくする必要がある。

斯かる熔融流動性のよい微粉末を得る為に、従来塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体を、熱安定性が不良となる乳化重合法を避け懸濁重合法を採用し平均粒子径100～200μの粗粒子を得、次いで冷凍粉砕法により平均粒子径10～30μの微粉末を得る方法が知られている。しかしながら、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの二元共重合体は熔融流動温度と熱分解温度とが著しく接近していて、実用的な接着温度範囲が狭く、一方微粉末を得るのに採用される冷凍粉砕法は過剰のエネルギーを必要とし、またコストが高くなるため、工業的に有利な方法とはいえず、さらに有利な粉末状組成物の出現が望まれていた。

他方、一般に粉体粒子の形態をもつホットメルト型接着剤特に熔融流動性のよい樹脂の場合にはブロッキング現象を起こし易くなる。従って常態

における機械的粉砕性が困難になったり、或いは得られた製品の貯蔵安定性に支障をきたす。

また、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体は、ホットメルト型接着剤として使用されるとき被着材への融着性付与効果も必要であり、これについて<sup>も</sup>不十分なものであった。

本発明者等は上記した従来技術の欠点に鑑み、工業的に有用な粉末状組成物について検討した結果本発明を完成した。

即ち本発明は、塩化ビニル単位、塩化ビニリデン単位及びメタリルクロライド又はアリルクロライド(以下(メタ)アリルクロライドと総称する)単位からなる平均粒径 $5 \sim 200 \mu$ の重合体粉末100重量部及び平均粒径 $1 \sim 50 \mu$ の水酸化アルミニウム1~20重量部よりなる粉末状組成物である。

本発明の粉末状組成物は、熔融流動温度が著しく低いものであって、従来知られている塩素系重合体が $200^\circ\text{C}$ 以上であるのに対して、 $180^\circ\text{C}$ 前後、2~3分内で接着が可能であり、また40

5

なると同時に、共重合速度が低下する傾向がある。

本発明における重合体粉末の製法は特に限定されないが、乳化重合法により得られる重合体は熱安定性が不良となりやすいので、懸濁重合法を採用するのが好ましい。

懸濁重合の条件は公知の条件が適宜採用され得るが、特殊な重合法として重合器内の気相部を実質的になくして重合を継続する滴液重合法を採用することもできる。その例は特開昭56-125411号、同56-93710号、同56-118407号等の各公報に具体的に開示されている。重合温度は $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 、重合時間は $1.5 \sim 30 \text{ Hr}$ が望ましい。懸濁剤としては、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルローズ或いは酢酸ビニルとマレイン酸との共重合体を用いることが出来、また重合用触媒としてはベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルパレロニトリルなどが用いら

5

るにおいてもブロッキング性を示さないという優れた耐ブロッキング性を有している。

本発明で用いる重合体粉末における塩化ビニル単位の割合は4~95重量%が好ましく、20~75重量%がさらに好ましい。塩化ビニル単位の割合が4重量%未満の場合、熱分解温度<sup>点</sup>が低下すると共に機械的粉砕性が不良となり、95重量%を超える場合、熔融流動温度が高くなりやすい。

塩化ビニリデン単位の割合は、4~95重量%が好ましく、20~75重量%がさらに好ましい。塩化ビニリデン単位の割合が4重量%未満の場合、熔融流動温度が高くなり、95重量%を超える場合、熱分解温度が低下すると共に機械的粉砕性が不良となりやすい。

(メタ)アリルクロライド単位の割合は、0.5~20重量%が好ましく、2~15重量%がさらに好ましい。(メタ)アリルクロライド単位の割合が0.5重量%未満の場合、熔融流動温度が高くなり、且つ機械的粉砕性が不良となりやすく、20重量%を超える場合、逆に機械的粉砕性が不良に

4

れる。

単量体の重合系への添加方法は初期に於いて各単量体を同時に仕込んで反応を開始させることが出来るが、塩化ビニルに対して共重合反応性が悪い塩化ビニリデン、或いはメタリルクロライドなどは、重合途中に於いて逐次的に分割添加した方が均一な重合体を得られやすい。

本発明では、重合体の各構成単位に相当する各単量体即ち塩化ビニル、塩化ビニリデン及び(メタ)アリルクロライド以外に、さらに他の単量体を併用することが出来る。例えば、熔融流動温度をさらに低下させる為に、ビニルエステル、ビニルエーテル、アクリル酸エステル或いはビニルケトンを使用出来、又金属などの極性の大なる被着材への接着性を高めるには、アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、無水マレイン酸、N-メチルアクリルアミド、メタアリルスルホン酸ソーダ、或いはグリシジルメタアクリレートなどの単量体を使用することが出来る。此等の単量体の使用は全単量体に対して10重量%以下に保持

6

することが望ましい。

本発明で用いる重合体粉末は前記した滴液重合法によれば重合後そのまま所定の平均粒径をもつ粉末が得られるが、一般には重合後の重合体粉末の平均粒径は50〜200 $\mu$ であるので、これをそのまま用いるか又はこれを機械的な粉碎手段により粉碎して所定の平均粒径をもつ粉末とする。

本発明における重合体粉末の平均粒径は5〜200 $\mu$ であり、そのうち5〜50 $\mu$ が好ましい。平均粒径が5 $\mu$ 未満では特に流動状態で付着させる場合微粉末すぎて被着体に付着しにくく、また揮散してロスが大きくなりやすく、200 $\mu$ を越えると粉末の落下が著しく、被着体に付着しにくく、また剥離強度も低下しやすい。

粉碎法としては、通常の市販粉碎機を用いて機械的粉碎工程を設けることにより行なうことが出来る。特に本発明における重合体は、常温付近に於ける粉碎が可能であって、液体窒素などを使用する冷凍粉碎法を選べる事が出来る。粉碎機としては、ボールミル、コロイドミル、ハンマーミ

ル或いはジェット粉碎機などが使用出来る。

本発明で使用される水酸化アルミニウムは $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 又は $Al(OH)_3$ の化学式で示されるもので、平均粒径1〜50 $\mu$ の粒子である。斯る粒子が上記の重合体粉末粒子に付着して耐ブロッキング性が効率よく改良される。該水酸化アルミニウムの好しい平均粒径は重合体粉末粒子径の1/100〜1/2程度であり、値としては1〜30 $\mu$ である。

また、水酸化アルミニウムの使用量は重合体粉末100重量部に対して1〜20重量部である。1重量部未満の場合は耐ブロッキング性及び、融燃性付与の効果はなく、20重量部を越える場合、熔融流動性が著しく低下し不相当である。水酸化アルミニウムの好ましい使用量は2〜10重量部である。

次に重合体微粉末と水酸化アルミニウムの混合方法は、一般的なドライブレンド法を採用出来るが、さらに重合体粉末を懸濁重合法で製造しスラリー状態にあるとき、水酸化アルミニウムを添加

7

して水分散状態で混合し、次いで遠心分離后気流又はノ及び流動乾燥する方法も可能である。斯る方法により均一な粉末状組成物を得、さらに前記の粉碎方法を用いて微細粒子化された粉末状組成物を得ることが出来る。

本発明の粉末状組成物の熔融流動温度及び熱分解温度は後記実施例からわかるように、各々150〜170℃、210〜220℃である。

本発明の粉末状組成物は重合体粉末と水酸化アルミニウムとの相溶性がよく、熔融流動温度が低く、一方熱分解温度が高く、剥離接着強度も高く、しかも耐ブロッキング性がよいので接着剤、塗料として利用でき、特にホットメルト接着剤として有用である。

以下に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例において得られた重合体の物性の測定法は次の方法に従った。

#### 1. 粒度分布

粒径が4.4 $\mu$ 以上の粒子の割合(重量%)を湿式篩法により、求めた。また、平均粒径は光

8

透過式粒度分布測定器(セイジエン企業製)により求めた。

#### 2. 熔融流動温度

平滑な銅板上に重合体粒子をのせ恒温器中にて3分間で、熔融し、表面が平滑になる温度を求めた。

#### 3. 熱分解温度

重合体粒子を3分間、恒温器中に放置し、表面が黒色化する温度を求めた。

#### 4. 剥離接着強度

厚さ約1mmのポリエステル繊維シート上に重合体粒子を均一に30gr/m<sup>2</sup>になる様に散布し、この上に同一シートを乗せ、180℃×0.3kg/cm<sup>2</sup>×3分間でプレス圧着してから、25℃の剥離強度(180℃)を測定した。

#### 5. 耐ブロッキング温度

粉末状サンプルをポリエチレン製袋に入れ、0.1kg/cm<sup>2</sup>になるように重りを乗せ40℃×2日間恒温器中に保ち、その後ブロッキング状態を観察した。

9

## 実施例1

5ガオートクレーブに塩化ビニル70重量部、塩化ビニリデン26重量部、メタリヤクロライド4重量部、懸濁剤としてGH-23(ケン化度88モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成樹脂製)1.0重量部を使用し、触媒として2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.5重量部及び純水20.0重量部を仕込み、500 rpmの撹拌下にて60℃で20 Hr 懸濁重合を行なった。遠心脱水後、乾燥して重合体粉末を得た。

重合収率は88重量%であった。

この重合体粉末をロータとしてシングルピンを使用したピンミル型粉砕機ホソカワ/マイクロACM-10パルベライザ(ホソカワミクロン製)により、常温下で粉砕した。

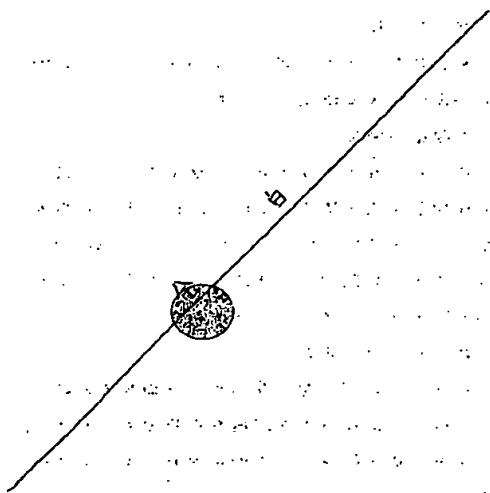
この重合体粉末100重量部に平均粒径1.0μの水酸化アルミニウム粉末C-301(住友アルミニウム製純粋商品名)6重量部を加え、十分に混合して粉末状組成物を得た。これについて物性評価を行なった結果表1の如くであった。

1 1

次いで脱水乾燥後重合体粉末を得た。

得られた重合体粉末に対し表1の水酸化アルミニウム粉末を実施例1と同様に混合し、粉末状組成物を得た。

これについて物性評価を行なった結果を表1に示す。



1 3

## 実施例2～7及び比較例1～5

実施例1に於いて、単量体組成、水酸化アルミニウムの使用量又はその平均粒径を変更した以外は全て同一条件とし物性評価を行なった。その結果は表1のごとくであった。

## 実施例8～9

表-1に示す単量体組成及びスケール防止剤として亜硝酸ソーダを0.002部用い、その他実施例1と同様の懸濁剤、触媒及び撹拌条件で次のように滴液重合を行なった。

通常の5ℓ重合器の上部にチャンバーを設け、重合器とチャンバーを連結管で結び重合器内は滴液とし、チャンバー内には水を注入して液面を形成した。

またチャンバー内の気相部には窒素ガスを圧入し、該圧力を重合温度上昇による蒸気圧と等しいか又はそれ以上の圧力とした。

昇温完了後からチャンバー内に水を注入しつつ20 Hr 懸濁重合を行なった(滴液重合の詳細は特開昭56-125411号公報に記載のとおり)。

1 2

表 1

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
塩化ビニル (重量%)	70	70	70	62	72	70	26	48	48	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
塩化ビニリデン (重量%)	26	26	26	26	26	26	70	48	48	—	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
メタクリロイルド (重量%)	4	4	4	12	2	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリロイルド (重量%)	—	—	—	—	—	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合率 (重量%)	88	88	88	82	91	86	85	83	80	63	55	84	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
数 125 $\mu$ 以上 (重量%)	0	0	0	0	0	0	0	1	2	5	21	38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
数 74~125 $\mu$ (重量%)	1	1	1	5	7	2	3	12	14	23	48	43	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
数 4.4~74 $\mu$ (重量%)	7	7	7	11	13	9	15	22	24	17	10	4	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
平均粒径 ( $\mu$ )	17	17	17	23	30	15	26	45	48	83	100	100	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
水酸化アルミ粉末	C-301	C-301	C-301	C-303 <sup>1)</sup>	C-303 <sup>1)</sup>	C-303 <sup>1)</sup>	C-303 <sup>1)</sup>	C-315 <sup>3)</sup>	C-125 <sup>3)</sup>	C-125 <sup>3)</sup>	C-125 <sup>3)</sup>	C-125 <sup>3)</sup>	C-31 <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
平均粒径 ( $\mu$ )	10	10	10	25	25	25	25	15	25	25	25	25	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水酸化アルミ粉末/重合体粉末重量比	6/100	2/100	10/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100
溶出液温度 (°C)	170	160	180	160	170	160	170	160	170	200	210	200	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
溶分層温度 (°C)	220	220	220	220	220	215	210	215	210	210	210	210	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
剥離液強度 ( $\text{kg}/2.5\text{cm}$ )	14	15	13	17	12	12	15	15	13	05	02	04	15	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
耐プロキシング性 (目視観察)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

C-303<sup>1)</sup>、C-315<sup>2)</sup>、C-125<sup>3)</sup>、C-31<sup>4)</sup>、各々住友アルミニウム製錬株式会社特許出願人  
東亜合成化学工業株式会社